

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshiki NOBUTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: STRETCHABLE LEATHER-LIKE SHEET SUBSTRATE AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

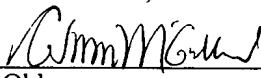
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-029058	February 6, 2003
Japan	2003-306938	August 29, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 6 日
Date of Application:

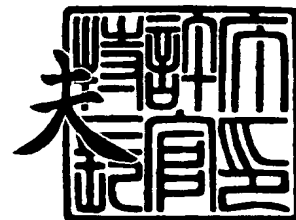
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 9 0 5 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 9 0 5 8]

出 願 人 株式会社クラレ
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 0 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02133FP00

【提出日】 平成15年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06N 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 延藤 芳樹

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 丹波 善博

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 伸縮性を有する皮革様シート基体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単繊維繊度が 0.5 デシテックス以下であって、JIS A 硬度が 93 以上であるポリウレタンからなる極細繊維 (A) と、単繊維繊度が 0.5 デシテックス以下の非弾性ポリマーからなる極細繊維 (B) が、 $(A)/(B) = 30/70 \sim 70/30$ の質量比率で混綿されてなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなるシート状物であって、少なくとも極細繊維 (A) からなる極細繊維束中の繊維間には、平均粒子径が 0.1 ～ 5 ミクロンのパウダーが存在していることを特徴とする皮革様シート基体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の基体を用いられているスエード調人工皮革。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の基体を用いられている銀付調人工皮革。

【請求項 4】 皮革様シート基体を製造するに際し、少なくとも以下の①、②の工程を用いることを特徴とする皮革様シート基体の製造方法。

① 0.5 デシテックス以下の極細繊維 (A) を発生させる JIS A 硬度が 93 以上のポリウレタンが島成分となり、海成分を構成する樹脂には、平均粒子径 0.1 ～ 5 ミクロンのパウダーが、該島成分 100 質量部に対して 0.5 ～ 5 質量部分散されていることを特徴とする極細繊維発生型繊維 (A') を紡糸する工程、

② 0.5 デシテックス以下で JIS A 硬度が 93 以上のポリウレタンからなる極細繊維 (A) を発生させる極細繊維発生型繊維 (A') と、0.5 デシテックス以下の非弾性ポリマーからなる極細繊維 (B) を発生させる極細繊維発生型繊維 (B') を混綿し、ウェブを形成し、三次元絡合させた後、85℃以上の熱水中で収縮させることを特徴とする絡合不織布製造工程、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、伸縮性に優れた皮革様シート基体に関するものである。さらに詳し

くは、本発明は、繰り返し伸長変形を行っても実質的に構造変形を生じない伸縮性と、柔軟でドレープ性がある、さらに充実感のある風合を有しており、特にスエード調人工皮革に用いた場合に高級な外観を有する皮革様シート基体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、人工皮革は、衣料、インテリア、靴、鞆、手袋等様々な用途に利用されてきたが、特に、衣料、靴、手袋等、着用する用途においては、着心地、履き心地といった感性が求められてきた。さらに、衣料分野においては、素材の充実感とドレープ性は、人工皮革にとっては相反する性能であり、充実感を高めるとドレープ性が失われる傾向があった。そのため、外観、伸縮性、充実感、ドレープ性の全てを満たす人工皮革の開発は、大きな課題であった。

【0003】

人工皮革の基本構成としては、ポリアミド、ポリエステル等非弾性ポリマーからなる極細繊維の絡合不織布とその内部に存在するポリウレタンを代表とする高分子弾性体からなる。従って、伸縮性に関しては絡合不織布の構造変形範囲内の僅かだけでなく、それ以上伸長変形させると元に戻らなくなるという傾向があった。また、不織布内部に存在するポリウレタンは伸縮性があるものの、構造物としての人工皮革の最大伸長変形は、上記した絡合不織布の最大変形量に拘束され、ポリウレタンの量が多くなるとその反発力から人工皮革としてのドレープ性が失われる結果となっていた。

【0004】

このような状況を踏まえ、弾性ポリマーとしてのポリウレタンを繊維に加工して優れた伸縮性を付与する検討が過去に行われてきた。例えば、メルトブロー法により作成したポリウレタンフィラメントからなる不織布を用いた合成皮革である（例えば、特許文献1参照。）。この場合、伸縮性は得られるものの、フィラメント自体の繊度を小さくするには限界があり、さらにポリウレタン自体が本来有する膠着性、すなわちフィラメント同士の融着を前提としているため、例えばスエードのように繊維の細さが外観の品質に大きく影響するような用途に用いる

ことはできない。一方、ポリウレタン自身の膠着性を抑える技術は、人工皮革の分野を離れて種々の検討がなされている。例えば、ポリウレタン同士の膠着を油剤によって抑える方法（例えば、特許文献2、3、4参照）や、コロイダルシリカによって抑える方法（例えば、特許文献5参照）、更には、ポリウレタン成分に他の成分をブレンドして膠着性自体を抑制する方法（例えば、特許文献6参照）。油剤による膠着紡糸は、繊維自体の繊度が大きい場合には有効であるが、外觀・風合を両立する人工皮革を構成する0.5デシテックス以下の極細繊維に適用した場合、効果が不十分であり、極細繊維の膠着、太繊維化してしまう。また、コロイダルシリカを用いる物理的に繊維間に隙間を設ける方法においても、極細繊維に適用した場合、それだけではコロイダルシリカが極細繊維同志の間に挟まれた状態で繊維の膠着が起こる場合があり、コロイダルシリカの粒子径を大きくすると極細繊維間からの脱落が多くなり、結果的に膠着が起こるなどの問題があり、効果が不十分である。さらに、ポリウレタン成分に他の成分をブレンドする方法は、ポリウレタン自体の伸縮性を阻害するため、本発明の趣旨に沿わない。

【0005】

【特許文献1】

特許第3255615号（第2頁）

【特許文献2】

特許第3230703号（第2－3頁）

【特許文献3】

特許第3230704号（第2頁）

【特許文献4】

特開昭48-19893号（第6－9頁）

【特許文献5】

特開昭60-239519号（第2頁）

【特許文献6】

特公昭47-36811号（第1－2頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、縦、横の両方向への伸縮性を有し、ドレープ性がある、ソフトな風合いを有し、特にスエード調人工皮革に用いた場合に高級な外観を有する、特に衣料用途に好適な皮革様シート基体に関するものである

【0007】

【課題を解決するための手段】

ポリウレタンからなる極細繊維を用いて得られる伸縮性、高級な外観の達成と、該極細繊維の再膠着による外観低下を防止する手法について鋭意検討した結果、極細繊維発生型繊維特に海島構造の極細繊維発生型繊維の海成分に、シリコーンパウダーを添加して紡糸し、海成分抽出後も極細繊維間にパウダーを残存されることによって物理的に極細繊維間に隙間を開け、再膠着を防止することによって目的を達成できることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明は、単繊維繊度が0.5デシテックス以下であって、JIS A硬度が93以上であるポリウレタンからなる極細繊維(A)と、単繊維繊度が0.5デシテックス以下の非弾性ポリマーからなる極細繊維(B)が、(A)/(B)=30/70~70/30の質量比率で混綿されてなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなるシート状物であって、少なくとも極細繊維(A)からなる極細繊維束中の繊維間には、平均粒子径が0.1~5ミクロンのパウダーが存在していることを特徴とする皮革様シート基体である。

また、本発明は、該皮革様シート基体が用いられているスエード調人工皮革、あるいは銀付調人工皮革である。

さらに皮革様シート基体を製造するに際し、次の①、②の工程を用いることを特徴とする皮革様シート基体の製造方法である。

①0.5デシテックス以下の極細繊維(A)を発生させるJIS A硬度が93以上のポリウレタンが島成分となり、海成分を構成する樹脂には、平均粒子径0.1~5ミクロンのパウダーが、該島成分100質量部に対して0.5~5質量部分散されていることを特徴とする極細繊維発生型繊維(A')を紡糸する工程、

②0.5デシテックス以下でJIS A硬度が93以上のポリウレタンからなる極細繊維(A)を発生させる極細繊維発生型繊維(A')と、0.5デシテックス以下の非弾性ポリマーからなる極細繊維(B)を発生させる極細繊維発生型繊維(B')を混綿し、ウェブを形成し、三次元絡合させた後、85℃以上の熱水中で収縮させることを特徴とする絡合不織布製造工程、

【0009】

以下、本発明について詳述する。

本発明に用いられる0.5デシテックス以下の極細繊維は、従来公知の方法で作られる。例えば、相溶性の小さい少なくとも2種類のポリマーからなり、断面において少なくとも1種類のポリマーが島成分、そしてそれ以外の少なくとも1種類のポリマーが海成分となっている極細繊維発生型繊維から少なくとも1成分(通常は海成分ポリマー)を溶解又は分解除去することにより得る方法である。

本発明を構成する繊維の平均単繊維繊度は0.5デシテックス以下であることがソフトな風合いならびに天然皮革様の充実感を得る上で必須である。すなわち、0.5デシテックスを超えると、得られる皮革様シート基体の風合いならびに充実感が劣る傾向にあり、特にスエード調人工皮革とした場合には、毛羽感やライティング効果が劣る傾向にある。

【0010】

該極細繊維発生型繊維を構成する島成分樹脂として、本発明においては、極細繊維(A)を構成するポリウレタンと、極細繊維(B)を構成する非弾性ポリマーをそれぞれ用いる。

ポリウレタンは、いわゆる熱可塑性ポリウレタンであって、JIS A硬度が93以上である必要がある。硬度が93よりも低いとポリウレタン自身の膠着性が高くなると同時に、海成分を除去する際に海成分の溶媒によって膨潤または一部溶解し、発生した極細繊維同士の膠着が起りやすくなるため好ましくない。本発明で使用される熱可塑性ポリウレタンの構成は、例えば、グリコールと脂肪族ジカルボン酸の縮合重合で得られるポリエステルグリコール、ラク톤の開環重合で得られるポリラクトングリコール、脂肪族または芳香族のポリカーボネートグリコールおよびポリエーテルグリコール等の高分子ジオールの少なくとも一

種から選ばれた平均分子量 600～3500 の範囲にある高分子ジオールのいずれか 1 種または 2 種以上をソフトセグメント成分とし、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの有機ジイソシアネートおよび活性水素を少なくとも 2 個有する低分子化合物で鎖伸長して得られるものである。

そして、JIS A 硬度は、ジオール成分の選択にも若干左右されるが、ハードセグメントを形成するイソシアネート化合物の割合を増やしていくと高くなる傾向がある。JIS A 硬度を 93 以上のポリウレタンを得ることも、ハードセグメントの割合が多い範囲でコントロールすることにより可能である。

一方、非弾性ポリマーとしては、例えばナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-12 で代表されるナイロン類、その他可紡性ポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート系重合体、ポリブチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート系共重合体、脂肪族ポリエスエルまたは脂肪族ポリエスエテル系共重合体等の可紡性ポリエステル類、アクリロニトリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等が挙げられる。

【0011】

海成分を構成する成分としては、島成分を溶解しない溶剤に可溶なポリマーであり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン類や、オレフィン共重合体、ポリスチレンまたはスチレン共重合体などが挙げられる。極細繊維 (A) を発生させる極細繊維発生型繊維 (A') に用いられる海成分と、極細繊維 (B) を発生させる極細繊維発生型繊維 (B') に用いられる海成分とは、同じであっても良いし、異なっても良いが、該極細繊維発生型繊維 (A') と (B') は混綿された後に海成分を除去するため、同一溶剤に可溶であって、かつ、その溶剤は極細繊維 (A)、(B) とともに溶解しないという組合せを用いる必要がある。

【0012】

極細繊維 (A) と (B) は、それぞれ極細繊維発生型繊維 (A') と (B') の段階で混綿した後に極細化する必要がある。ブレンドされる質量比率は極細繊

維化後に (A) / (B) = 30 / 70 ~ 70 / 30 となるように調整することが必要である。そして外観と伸縮性の点から好ましくは 40 / 60 ~ 60 / 40 の範囲である。極細繊維 (A) の割合が 30 未満になると、得られる皮革様シートの伸長弾性率が低下し、逆に 70 を超えると、強度物性等、力学物性が低下する傾向があるので好ましくない。

【0013】

また、極細繊維 (A) と (B) をブレンドする手段としては、それぞれの極細繊維発生型繊維 (A') と (B') を混綿する以外に、同一繊維内に極細繊維 (A) と (B) を存在させる、いわゆる複合混合紡糸があるが、この場合必然的に極細繊維 (A) を構成するポリウレタン成分と極細繊維 (B) を構成する非弾性ポリマー成分の距離が近くなるため、海成分除去の際、ポリウレタンが非弾性ポリマー成分と接着し、ポリウレタンの伸縮性を損なう場合があるため、好ましくない。

【0014】

本発明の極細繊維 (A) を構成するポリウレタンは、JIS A 硬度が 93 以上の熱可塑性ポリウレタンを選択する必要がある。本発明においては、ポリウレタン極細繊維どうしの再膠着を防ぐことが特徴であり、ポリウレタン自体の膠着性を低下させ、さらにパウダーにより物理的に極細繊維間隔を開けることを技術的特徴としているため、JIS A 硬度が 93 未満である場合には、ポリウレタン極細繊維がパウダーを包み込む形で膠着する場合もあり、パウダーの効果のみでは再膠着を防ぐことが困難となる傾向があり、好ましくない。より好ましい JIS A 硬度は、95 以上である。

本発明のパウダーとは微粒子であり、該パウダーの平均粒子径が 0.1 ~ 5 ミクロンである必要がある。パウダーの種類については特に限定されず、シリコーンパウダー、硫酸バリウム、タルク、酸化マグネシウム、酸化チタン、ガラスパウダーなどが用いられる。粒子の平均粒子径は 0.1 ~ 5 ミクロンが好ましく、更に好ましくは 0.5 ~ 2 ミクロンである。平均粒子径が 0.1 ミクロンより細かいと、ポリウレタンからなる極細繊維どうしの膠着防止効果が低下し、5 ミクロンより大きくなるとポリウレタン繊維間からの脱落が多くなって膠着防止効果

が低下するし、紡糸性自体も低下するため好ましくない。

パウダーは、紡糸をする段階で添加される。本発明の皮革様シートでは、少なくとも構成する極細繊維（A）からなる繊維束の繊維間に存在する必要があるため、好ましくは、海成分を形成するポリマーに予め練りこんでマスターバッチとしておく方法か、あるいは該ポリマーにドライブレンドして紡糸に供する方法を採用する。そして、該パウダーを海成分を構成する樹脂に分散させるためには、前述のマスターバッチとしておく方法が、ポリウレタンからなる極細繊維（A）それぞれの島外周を該パウダーで囲み膠着防止効果に優れる点から好ましく用いられる。製造方法については後で詳述するが、本発明はパウダーを含有する極細繊維発生型繊維（A'）と非弾性ポリマーからなる極細繊維（B）を発生させる極細繊維発生型繊維（B'）が、混綿されてなる絡合不織布に高分子弾性体を含浸し、その後に極細繊維発生型繊維の海成分を抽出して得られる皮革様シート状物であるため、パウダーは該極細繊維（A）からなる繊維束の繊維間のみならず、極細繊維（B）や高分子弾性体にも一部付着し得る。パウダー自体にポリウレタンに対する吸着性能を付与させる、例えば極性官能基を含有するパウダーを用いることも可能であるが、そのようなことをしなくても、0.1～5ミクロン程度のパウダーを選択することにより極細繊維束間に挟まれたり、繊維側面に一部埋め込まれたりして、パウダーは極細繊維付近に残存し膠着防止効果を発揮する。

海成分へのパウダーの添加量は、極細繊維（A）100質量部に対して0.5～5質量部であることが必要である。0.5質量部未満の場合には、膠着防止効果が不十分のため、得られる皮革様シートの外観が低下する傾向がある。逆に5質量部を超えると紡糸性が低下し、安定な糸が引けなくなるため好ましくない。

【0015】

極細繊維（A）、（B）は、必要に応じてカーボンブラックで代表される顔料をそれぞれのポリマー成分に練りこんで着色する。その目的は、以下のとおりである。

スエード調人工皮革に加工した場合

濃色感のある外観を達成するため。

銀付調人工皮革に加工した場合

自然な折れ皺を発現させるために薄い造面膜を施すと、下地の色が透けるため、特に濃色の外観を有する銀付調人工皮革を得る場合には、造面色に合った濃度の皮革様シートが必要とされる。また、天然皮革調の外観にさらに近づけるためには、切断横断面部分を濃色とする必要がある。

添加するカーボンブラック質量は、紡糸性、得られる糸の観点から、8質量部以下であることが好ましい。

【0016】

次に、本発明の製造方法について説明する。

<極細繊維発生型繊維の製造>

まず、極細繊維（A）については、前述したような公知の紡糸方法により、島成分には J I S A 硬度が 93 以上のポリウレタンを用い、海成分にはパウダーが、島成分の 100 質量部に対して 0.1～5 質量部となるように添加されたポリエチレンを用いて極細繊維発生型繊維（A'）を紡糸する。極細繊維（B）についても、島成分には非弾性ポリマーを用いることを除いては、公知の方法により紡糸する。海成分には、パウダーを添加する必要はないが、紡糸性に悪影響を与えない範囲で添加しても構わない。極細繊維（A）、（B）の繊度比については、特に限定されるものではない。

原着にカーボンブラックを用いる場合には、例えば熔融紡糸の場合、紡糸原料である樹脂ペレットにドライブレンドしても良いし、原料樹脂あるいは紡糸性を損なわない範囲の他樹脂をベースとするマスターバッチを作製し、それをブレンドする方法が一般的である。

【0017】

その後、延伸、捲縮、カット等の工程を通り、ステープルを製造するが、極細繊維発生型繊維（A'）、（B'）を混綿する手法としては、紡糸直後の繊維（A'）と（B'）を所望の割合に束ねた後に延伸以降の工程を通過させる方法や、それぞれをステープルとした後にブレンダー等により混綿する方法がある。

繊維ステープルとしては、繊度 1.0～10.0 デシテックスが良好なカード通過性を確保する点で好ましく、さらに好ましくは 3.0～6.0 デシテックス

である。極細繊維発生型繊維（A'）、（B'）それぞれの繊維度は、同一であっても異なっても良いが、カード通過性の観点からは、同一であるほうがより好ましい。

【0018】

次に該繊維ステープルをカードで解繊し、ウェッバーを通してウェブを形成し、所望の重さ及び厚さに重ね合わせる。次いで、公知の方法、例えばニードルパンチ方法や高圧水流絡合処理方法等で絡合処理を行って不織布とするか、あるいはこのステープルを重ね合わせた編織布に水流等を使用して3次元絡合させて絡合不織布とする。

該不織布は、人工皮革とした際の厚さ等を考慮して目的に応じた形態にすることが好ましいが、目付けとしては200～1500 g/m²、厚みとしては1～10 mmの範囲が工程中での取り扱いの容易さの観点から好ましい。

【0019】

上記方法により製造された不織布は、85℃以上の熱水中で収縮させることが重要である。熱水によって主にポリウレタン繊維が収縮するが、これによって得られる皮革様シートに十分な伸縮性が付与される。したがって85℃未満では熱水収縮が充分でなく、得られる皮革様シートの伸縮性、伸長回復性が不足する傾向があるので好ましくない。

熱水収縮後の不織布は、必要に応じて熱プレス等により、表面の平滑化が施される。特にスエード調人工皮革へと応用する場合には、面の平滑化によって外観が向上する場合がある。

【0020】

<高分子弾性体の付与>

極細繊維発生型繊維からなる絡合不織布に高分子弾性体を付与する際には、高分子弾性体を含有する液状組成物に該不織布を浸漬し、然る後に該不織布を凝固浴に浸漬して高分子弾性体を凝固させ、多孔質状の高分子弾性体を形成させる方法、あるいは高分子弾性体エマルジョン液に該不織布を浸漬し、エマルジョンを加熱ゲル化させる方法等が用いられる。

また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、樹脂の劣化防止剤等の安定剤、カー

ボンブラック、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。

【0021】

<極細繊維化>

極細繊維発生型繊維は、先述のとおり、島成分ポリマーあるいは該繊維を構成する成分のみに対して非溶剤であって、かつ先に高分子弾性が含有されている場合には高分子弾性体に対しても非溶剤であり、さらに海成分ポリマーあるいは該繊維を構成する他成分に対して溶剤または分解剤である薬剤を用いて処理することで極細繊維束あるいは極細繊維に変換する。

ポリウレタンからなる該極細繊維を発生させる極細繊維発生型繊維が海島型繊維の場合には、この際に海成分に分散していたパウダーが島成分であるポリウレタン極細繊維束間に取り残された形となって、該極細繊維どうしの再膠着を防止する。

一方で、極細化した直後にパウダーを添加して膠着防止をする手法も考えられるが、海成分を取り去った直後から再膠着が始まるため、やはり海成分にパウダーを添加しておく必要がある。海成分の抽出溶媒の種類によっては、島成分のポリウレタン表面が膨潤する場合もあり、海成分抽出時が最も再膠着が起こりやすい時でもあるということも、海成分にパウダーを添加しておくことが必須である理由となっている。

【0022】

海成分除去後の皮革様シート基体に占める高分子弾性体の比率は固形分として質量比で10%～60%、好ましくは30～50%の範囲である。弾性体比率が10%未満では緻密な多孔質高分子弾性体が形成されにくく、得られる皮革様シートの充実感が低下する傾向がある。逆に60%を超えると得られる皮革様シート自体が硬くなり、含浸樹脂による反発感も発現し、ドレープ性が低下する傾向がある。

【0023】

以上のようにして得られる本発明の難燃性皮革様シート基体は、高分子弾性体の含浸工程と、極細繊維化の工程が、この順であっても良いし、逆であっても構わない。

【 0 0 2 4 】

本発明の難燃性皮革様シート基体は、公知の方法を用いて、その表面を毛羽立てることによりスエード調の人工皮革を得ることができる。また、皮革様シート基体の表面を溶剤や熱により熔融する工程と毛羽立たせる工程をこの順序または逆の順序で施すことによって、毛羽の短いヌバックライクな外観や、スエードと銀付の中間的な外観を有する人工皮革も得ることができる。

【 0 0 2 5 】

一方、本発明の難燃性皮革様シート基体は、その基体表面に樹脂の皮膜を形成する（以下、造面と称す）ことによって銀付調人工皮革も得ることができる。造面方法は、公知の湿式法、乾式法の他に、溶剤等で皮革様シート基体表面を溶解した後に、エンボス等で表面を平滑化あるいは、表面に凹凸模様を付与する方法もあり、特に限定されるものではない。

造面に用いられる樹脂は、該皮革様シート基体を構成する高分子弾性体樹脂と同種類の樹脂であることが好ましく、例えば高分子弾性体にポリウレタン樹脂を用いた場合には、ポリウレタン樹脂が用いられる。

造面する樹脂層の厚さについては、特に限定されるものではないが、通常 1 0 ～ 3 0 0 ミクロン程度に設計される場合が多い。

【 0 0 2 6 】

このようにして得られたスエード調、あるいは銀付調人工皮革は、特に衣料用素材して好適に用いられ、伸縮性が起因する着心地の良さと、良好なドレープ性によって、自然で優雅なシルエットを得ることができる。用途については、もちろん上記用途のみに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】**【実施例】**

次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り質量に関するものである。また、本発明で言う繊維の太さに関しては以下の方法により求めた。

【 0 0 2 8 】

〔繊維の太さ〕：電子顕微鏡にて500～2000倍程度の倍率で観察した繊維径実測値から換算

〔スエード外観〕：皮革様シート基体の表面をバフイングして毛羽立たせたスエード調人工皮革を作製し、以下の条件で染色し、外観を人工皮革の製造に係る10名を選出し、評価した。

○：ムラ感がなく、きめの細かいライティング効果、△：ムラ感がある、×：きめが粗い

染色条件

染色： ウインス染色機、90℃×40分、

染料： I r g a l a n B r o w n 2 G L 3 % o w f

〔風合、ドレープ性〕：色濃度を評価したサンプルを用い、人工皮革の製造に係る10名を選出し以下の評価で最も多い評価とした。

○：良好、×：悪い、△：どちらともいえない

〔30%伸長弾性率〕：シートを元長さから30%伸長した後1分間静置し、その後応力を取り除き、3分後に伸ばした長さに対して、どれだけ回復したかを測定し、その縦、横平均をとって、評価した。

【0029】

紡糸例1

ポリウレタン（クラミロンU—3197：JIS A硬度=97、株式会社クラレ製）を島成分、ポリエチレン（FL60：三井化学株式会社製）を海成分とし、ポリエチレンには平均粒子径2ミクロンのシリコーンパウダー（KMP590：信越化学工業株式会社製）を2部ドライブレンド（該ポリウレタン100部に対し2部）して、ニードルタイプの複合紡糸ノズルを用いて極細繊維発生型繊維を海島型複合繊維（海成分／島成分=50／50、島数25）の熔融紡糸により得た。これを70℃の温水中で2.5倍に延伸し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて乾燥後、51mmにカットして4.0デシテックスのステープルとした。

【0030】

紡糸例2

シリコーンパウダーを用いないことを除いて、紡糸例 1 と同様にして、4. 0 デシテックスのステープルを得た。

【0 0 3 1】

紡糸例 3

ポリウレタン（クラミロン U-3 1 8 5：J I S A 硬度 = 8 5、株式会社クラレ製）を島成分に用いた以外は、紡糸例 1 と同様にして、4. 0 デシテックスのステープルを得た。

【0 0 3 2】

紡糸例 4

ナイロン-6 とポリエチレンをチップの状態です 5 0 / 5 0 の質量比で混合して押し出し機により熔融紡糸を行いポリエチレンが海成分の海島型混合紡糸繊維を紡糸して極細繊維発生型繊維を得た。繊維断面から、ナイロンの島数は約 6 0 0 であった。これを 7 0 ℃の温水中で 2. 5 倍に延伸し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて乾燥後、5 1 mm にカットして 4. 0 デシテックスのステープルを得た。

【0 0 3 3】

紡糸例 5

ポリウレタン（クラミロン U-3 1 9 7：J I S A 硬度 = 9 7、株式会社クラレ製）を島成分とし、海成分にはポリエチレン（F L 6 0：三井化学株式会社製）とシリコーンパウダー（K M P 5 9 0：信越化学工業株式会社製）を 2 部（ポリウレタン P U 1 0 0 部に対し 2 部）、さらにナイロン-6 を、ポリエチレン / シリコーンパウダー / ナイロン = 2 4. 5 / 1 / 2 4. 5 の質量比率でドライブレンドして用いた。ノズルはニードルタイプの複合紡糸ノズルを用いて、極細繊維発生型繊維を海島型複合繊維（海成分 / 島成分 = 5 0 / 5 0、島数 2 5）の熔融紡糸により得た。これを 7 0 ℃の温水中で 2. 5 倍に延伸し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて乾燥後、5 1 mm にカットして 4. 0 デシテックスのステープルとした。

【0 0 3 4】

実施例 1

紡糸例 1、紡糸例 4 で得られたステープルをブレンダーにて質量比で 50/50 となるように混綿ブレンドした後、クロスラップ法で 300 g/m^2 のウェッブを形成し、ついで両面から交互に合わせて約 2500 P/cm^2 ニードルパンチングした。その後、 90°C の熱水中で収縮させ、さらに加熱乾燥後にカレンダーロールでプレスすることで表面の平滑な絡合不織布を作製した。この絡合不織布の目付は 460 g/m^2 、見かけ比重は、 0.34 g/cm^3 であった。この絡合不織布に、ウレタンエマルジョン（ボンディック 1310NSA：大日本インキ化学工業製）を含浸・乾燥凝固させたのち、熱トルエン中でポリエチレン成分を抽出除去した結果、樹脂／繊維の質量比が 45/55、目付 418 g/m^2 、見かけ比重 0.38 g/cm^3 、厚さ 1.1 mm の皮革様シート基体を得た。

ブレンドされた極細繊維の平均繊度はポリウレタンからなる極細繊維が約 0.08 デシテックス、ナイロンー 6 からなる極細繊維が約 0.004 デシテックスであった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、ポリウレタンからなる極細繊維束とナイロンー 6 からなる極細繊維束とが混綿した状態で存在し、該ポリウレタンからなる極細繊維束間には平均粒径 2 ミクロンのシリコーンパウダーが点在しており、繊維同士がそれによって接触するのを妨げられている様子が観察された。また、得られた皮革様シート自体は、縦、横方向とも、伸縮性を有しており、伸長回復性にも優れていた。

得られた皮革様シートは、表面をバフイングにて立毛シートとした後、染色を施した結果、表 1 に示す通り、外観は高級感のある緻密なスエード感を有しており、伸縮性、ドレープ性にも優れたものであった。

【0035】

比較例 1

紡糸例 2、紡糸例 4 で得られたステープルを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により皮革様シートを得た。樹脂／繊維の質量比は 45/55、目付 422 g/m^2 、見かけ比重 0.38 g/cm^3 、厚さ 1.1 mm であった。

ブレンドされた極細繊維の平均繊度はそれぞれポリウレタンからなる極細繊維が約 0.08 デシテックス、ナイロンー 6 からなる極細繊維が約 0.004 デシテックスであったが、得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察し

たところ、ウレタン繊維は表面同士が密着しており、元の繊維形状は留めているものの、一体化した太い繊維状となっていた。また、得られた皮革様シート自体は、縦、横方向とも、伸縮性を有しており、伸長回復性にも優れていた。

得られた皮革様シートは、表面をバフイングにて立毛シートとした後、染色を施した結果、表1に示す通り、伸縮性、ドレープ性には優れているものの、外観は色の濃淡とともに、きめが粗く、スエードとしてはレベルの低いものであった。

【0036】

比較例 2

紡糸例 3、紡糸例 4 で得られたステープルを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により皮革様シートを得た。樹脂／繊維の質量比は 45／55、目付 422 g／m²、見かけ比重 0.38 g／cm³、厚さ 1.1 mm であった。

ブレンドされた極細繊維の平均繊度はそれぞれポリウレタンからなる極細繊維が約 0.08 デシテックス、ナイロン-6 からなる極細繊維が約 0.004 デシテックスであったが、比較例 1 と同様、ウレタン繊維は表面同士が密着しており、元の繊維形状は留めているものの、一体化した太い繊維状となっていた。また、得られた皮革様シート自体は、縦、横方向とも、伸縮性を有しており、伸長回復性にも優れていた。

得られた皮革様シートは、表面をバフイングにて立毛シートとした後、染色を施した結果、表1に示す通り、伸縮性、ドレープ性には優れているものの、外観は色の濃淡とともに、きめが粗く、スエードとしてはレベルの低いものであった。

【0037】

比較例 3

紡糸例 2、紡糸例 4 で得られたステープルを用い、実施例 1 と同様にして絡合不織布を得た。この絡合不織布の目付は 450 g／m²、見かけ比重は、0.34 g／cm³ であった。この絡合不織布に、ウレタンエマルジョン（ボンディック 1310 NSA：大日本インキ化学工業製）を含浸・乾燥凝固させたのち、熱トルエン中でポリエチレン成分を抽出除去した直後、シリコーンパウダー（KM

P590: 信越化学工業製) が5%分散した水分散液中に浸漬し、内部液を分散液に充分置換した後取り出して、乾燥した。そして樹脂/繊維の質量比が45/55、目付420 g/m²、見かけ比重0.38 g/cm³、厚さ1.1 mmの皮革様シート基体を得た。

ブレンドされた極細繊維の平均繊維度はそれぞれポリウレタンからなる極細繊維が約0.08 デシテックス、ナイロン-6 からなる極細繊維が約0.004 デシテックスであった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、ウレタン繊維は表面同士が密着しており、元の繊維形状は留めているものの、一体化した太い繊維状となっていた。シリコンパウダーは、一体化した太い繊維状物に付着する形で点在していた。また、得られた皮革様シート自体は、縦、横方向とも、伸縮性を有しており、伸長回復性にも優れていた。

得られた皮革様シートは、表面をバフイングにて立毛シートとした後、染色を施した結果、表1に示す通り、外観は色の濃淡とともに、きめが粗く、スエードとしてはレベルの低いものであった。

【0038】

比較例 4

混合複合繊維を使用した例

紡糸例5で得られたステープルを用いた以外は、実施例1と同様にして、樹脂/繊維の質量比が45/55、目付416 g/m²、見かけ比重0.38 g/cm³、厚さ1.1 mmの皮革様シート基体を得た。

ブレンドされた極細繊維の平均繊維度はポリウレタン繊維が約0.08 デシテックス、ナイロン繊維が平均0.002 デシテックスであった。また得られた皮革様シート基体の繊維断面を顕微鏡にて観察したところ、ウレタン繊維間には極細のナイロン繊維がまわりつき、シリコンパウダーも点在しており、ウレタン繊維同士の接触が妨げられている様子が観察された。しかしながら、ナイロン繊維との密着があり、得られた皮革様シート自体は、縦、横方向とも、伸縮性に乏しいものであった。

得られた皮革様シートは、表面をバフイングにて立毛シートとした後、染色を施した結果、表1に示す通り、伸縮性、ドレープ性に乏しく、外観はきめが粗く

、スエードとしては、レベルの低いものであった。

【0039】

応用例 1（銀付調人工皮革への応用）

ポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートから重合して得られたポリウレタンを主体とするポリウレタンに、酸化チタンを加えて白色に調色したポリウレタン組成物溶液を離型紙上に塗布、乾燥して厚さ 15 ミクロンの被膜を得た。そして、その上に、接着層として 2 液型ポリウレタン、ポリイソシアネート硬化剤、アミン系触媒、溶剤からなる混合液を固形分で 20 g/m² 塗布、乾燥し、乾燥直後の粘着性を有する状態のものを、実施例 1 でえられた皮革様シートに重ね合わせ、プレスして貼合せた。その後、60℃で 48 時間放置してから離型紙を剥がして銀付調人工皮革とした。

得られた銀付調人工皮革は、柔軟な風合いと伸長回復性を兼ね備えていた。

【0040】

【表 1】

	実施例-1	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4
繊維 (混綿比率)	紡糸例 1/4 = 50/50	紡糸例 2/4 = 50/50	紡糸例 3/4 = 50/50	紡糸例 4	紡糸例 5
樹脂/繊維比率	45/55	45/55	45/55	45/55	45/55
目付 (g/m ²)	418	422	422	420	416
厚さ (mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
見かけ比重 (g/cm ³)	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
外観	○	×	×	○	×
風合	○	○	○	○	○
ドレープ性	○	○	○	×	△
伸長弾性率 (%)	94	95	94	72	76

【0041】

【発明の効果】

本発明の皮革様シートは、縦、横の両方向への伸縮性を有し、ドレープ性がある、ソフトな風合いを有し、特にスエード調人工皮革に用いた場合に高級な外観を有する、特に衣料用途に好適な皮革様シート基体に関するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 縦、横、両方向への伸縮性を有し、ドレープ性がある、衣料用途に適し、特にスエード調人工皮革に加工した場合に、外観の高級感も兼ね備える皮革様シートを提供する。

【解決手段】 0.5デシテックス以下の弾性ポリマーからなる極細繊維（A）と、0.5デシテックス以下の非弾性ポリマーからなる極細繊維（B）が、（A）／（B）＝30／70～70／30の質量比率で混綿されてなる絡合不織布とその内部に含有された高分子弾性体からなるシート状物であって、極細繊維（A）の繊維間には、平均粒子径が0.1～5ミクロンのシリコンパウダーが存在していることを特徴とする皮革様シート基体。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 2 9 0 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

岡 山 県 倉 敷 市 酒 津 1 6 2 1 番 地

氏 名

株 式 会 社 ク ラ レ